

# REFRIGERATOR OIL AND FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATOR

**Publication number:** JP2002129178

**Publication date:** 2002-05-09

**Inventor:** TAKIGAWA KATSUYA; TAGAWA KAZUO

**Applicant:** NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

**Classification:**

**- international:** C10M105/38; C10N30/00; C10N40/30; C10M105/00;  
(IPC1-7): C10M105/38; C10N30/00; C10N40/30

**- european:**

**Application number:** JP20000331270 20001030

**Priority number(s):** JP20000331270 20001030

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2002129178

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a refrigerator oil for a difluoromethane refrigerant which exhibits sufficiently high refrigerant compatibility and lubricity even when used together with a difluoromethane refrigerant, and also provide a fluid composition for a refrigerator prepared by using the same. **SOLUTION:** This refrigerator oil contains at least 10 mass% fatty acid esters of dipentaerythritol, and 5-7C fatty acids account for at least 20 mol% of total fatty acids constituting the esters.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-129178  
(P2002-129178A)

(43) 公開日 平成14年5月9日 (2002.5.9)

(51) Int.Cl.  
C 10 M 105/38  
// C 10 N 30:00  
40:30

識別記号

F I  
C 10 M 105/38  
C 10 N 30:00  
40:30テマコード(参考)  
4 H 10 4  
Z

## 審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-331270(P2000-331270)

(22) 出願日 平成12年10月30日 (2000.10.30)

(71) 出願人 000004444  
日石三菱株式会社  
東京都港区西新橋1丁目3番12号  
(72) 発明者 滝川 克也  
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内  
(72) 発明者 田川 一生  
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内  
(74) 代理人 100088155  
弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)  
F ターム(参考) 4H104 BB34A LA20 PA20

(54) 【発明の名称】 冷凍機油及び冷凍機用流体組成物

## (57) 【要約】

【課題】 ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合であっても、十分に高い冷媒相溶性と十分に高い潤滑性とを有するジフルオロメタン冷媒用冷凍機油、並びにそれを用いた冷凍機用流体組成物を提供すること。

【解決手段】 ジペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを冷凍機油全量基準で10質量%以上含有し、且つ前記エステルを構成する前記脂肪酸における炭素数5～7の脂肪酸の割合が20モル%以上であることを特徴とするジフルオロメタン冷媒用冷凍機油。

FP05-0045
-00W1-NM
05.6.14
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジベンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを冷凍機油全量基準で 10 質量%以上含有し、且つ前記エステルを構成する前記脂肪酸における炭素数 5 ~ 7 の脂肪酸の割合が 20 モル%以上であることを特徴とするジフルオロメタン冷媒用冷凍機油。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油とジフルオロメタン冷媒とを含有することを特徴とする冷凍機用流体組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷凍機油及び冷凍機用流体組成物に関するものであり、詳しくは、ジフルオロメタン冷媒 (HFC-32) とともに用いた場合に有能な冷凍機油、並びにその冷凍機油を用いた冷凍機用流体組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 オゾン層破壊問題に関するフロン規制により、冷凍空調機器においては CFC-11, CFC-12, HCFC-22 等の含塩素系フロン (クロロフルオロカーボン、CFC) から HFC-32, HFC-125, HFC-134a 等の非塩素含有フロン (ハイドロフルオロカーボン、HFC) への冷媒代替化が進められている。非塩素含有フロン冷媒の使用に際し、従来冷凍機油として使用されてきたナフテン系鉱油やパラフィン系鉱油は冷凍機油の要求性能の一つである冷媒相溶性を満足しないため、これらに代わって、例えば、特表平 3-505602 号公報や特開平 3-128992 号公報に開示されているエステル系油の適用が検討されている。

【0003】 また、近年、地球温暖化問題から、HFC 冷媒のうちのいくつかはその使用が規制される方向にある。そこで、HFC 冷媒の中でも地球温暖化係数が低く冷凍効率の高いジフルオロメタン冷媒 (HFC-32) が注目されつつある。

【0004】 ところで、冷凍機器の冷媒循環サイクルにおいては、通常、冷媒圧縮機を潤滑する冷凍機油が冷媒とともにサイクル内を循環するため、冷凍機油には冷媒との相溶性が要求される。しかしながら、HFC 冷媒用として従来より使用されている冷凍機油をジフルオロメタン冷媒とともに用いると、冷媒と冷凍機油との十分な相溶性が得られず、冷媒圧縮機から吐出された冷凍機油がサイクル内に滞留しやすくなり、その結果、冷媒圧縮機内の冷凍機油量が低下して潤滑不良を起こしたり、キャピラリ等の膨張機構を閉塞するといった問題を生じる。

【0005】 そこで、かかる現象を回避すべく、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の開発が進められており、例えば、特開平 6-17073 号公報や特開平 10-298572 号公報に開示されているようなエステル系冷凍

機油が提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来のエステル系冷凍機油を用いた場合、ジフルオロメタン冷媒との相溶性は改善されるものの、ジフルオロメタン冷媒存在下において十分な潤滑性を得ることはできず、これらの冷凍機油は実用に供し得るものとしては未だ十分なものではなかった。

【0007】 本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合であっても、十分に高い冷媒相溶性と十分に高い潤滑性とを有するジフルオロメタン冷媒用冷凍機油、並びにそれを用いた冷凍機用流体組成物を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ジベンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを特定量含有する冷凍機油において、そのエステルを構成する脂肪酸が特定の組成を有する場合に上記課題が解決されることを見出し、本発明を解決するに至った。

【0009】 すなわち、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ジベンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを冷凍機油全量基準で 10 質量%以上含有し、且つ前記エステルを構成する前記脂肪酸における炭素数 5 ~ 7 の脂肪酸の割合が 20 モル%以上であることを特徴とするものである。

【0010】 また、本発明の冷凍機用流体組成物は、上記本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油とジフルオロメタン冷媒とを含有することを特徴とするものである。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0012】 本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ジベンタエリスリトールと脂肪酸とのエステル (以下、場合により「ジベンタエリスリトール脂肪酸エステル」という) を冷凍機油全量基準で 10 質量%以上、好ましくは 15 質量%以上、より好ましくは 20 質量%以上、さらに好ましくは 30 質量%以上含有するものである。本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、後述するようにジベンタエリスリトール脂肪酸エステル以外の基油や添加剤を含有してもよいが、ジベンタエリスリトール脂肪酸エステルが 10 質量%未満であると、潤滑性と相溶性とを高水準で両立することができなくなる。なお、本発明にかかるジベンタエリスリトール脂肪酸エステルとは、ジベンタエリスリトールの全ての水酸基がエステル化された完全エステルと、ジベンタエリスリトールの水酸基の一部がエステル化せずに残っている部分エステルと、完全エステルと部分エステルとの混合物

と、を包含するものであるが、完全エステルであることが好ましい。

【0013】本発明においては、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸における炭素数5～7の脂肪酸の割合が20モル%以上であることが必要であり、好ましくは25モル%以上であり、より好ましくは30モル%以上である。炭素数5～7の脂肪酸の割合が前記下限値未満であると、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性とが高水準で両立されにくくなる。なお、本発明でいう炭素数5～7の脂肪酸の割合とは、冷凍機油に含有されるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸全量を基準とした値である。

【0014】本発明にかかる炭素数5～7の脂肪酸としては、直鎖又は分岐の飽和脂肪酸が好ましく用いられ、具体的には、ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2, 2-ジメチルプロパン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、2-エチルブタン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2, 3-ジメチルペンタン酸、2, 4-ジメチルペンタン酸、3, 3-ジメチルペンタン酸、3, 4-ジメチルペンタン酸、4, 4-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、1, 1, 2-トリメチルブタン酸、1, 2, 2-トリメチルブタン酸、1-エチル-1メチルブタン酸、1-エチル-2-メチルブタン酸等が挙げられる。これらの中でも、ジフルオロメタン冷媒との相溶性の面から、炭素数5～6の直鎖脂肪酸及び／又は炭素数5～7の分岐脂肪酸が好ましく用いられる。また、潤滑性の面からは、炭素数5～6の直鎖脂肪酸が好ましく用いられ、加水分解安定性の面からは、炭素数5～7の分岐脂肪酸が好ましく用いられる。

【0015】本発明において、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは、炭素数5～7の脂肪酸を20モル%以上含有する限りにおいて、炭素数5～7の脂肪酸以外の脂肪酸を構成酸成分として含有してもよい。

【0016】本発明において用いられる炭素数5～7の脂肪酸以外の脂肪酸としては、具体的には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、2-メチルプロピオン酸等の炭素数2～4の脂肪酸；オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、3, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 4-ジメチルヘキサン酸、3, 4-ジメチルヘキサン酸、4, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、5-メチルヘプタン酸、6-メチルヘプタン酸、2-ブロピルペンタン酸、ノナン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、3, 5, 5-

トリメチルヘキサン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-メチルオクタン酸、2-エチル-2, 3, 3-トリメチル酪酸、2, 2, 4, 4-テトラメチルペンタン酸、2, 2, 3, 3-テトラメチルペンタン酸、2, 2, 3, 4-テトラメチルペンタン酸、2, 2-ジイソプロピルプロピオン酸等の炭素数8～9の脂肪酸；デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸等の炭素数10～20の脂肪酸、等が挙げられる。

【0017】本発明において、炭素数5～7の脂肪酸とそれ以外の脂肪酸とを組み合わせる場合、炭素数5～7の脂肪酸以外の脂肪酸としては、炭素数8～9の分岐脂肪酸を用いることが好ましい。炭素数5～7の脂肪酸と炭素数8～9の分岐脂肪酸とを組み合わせて用いると、炭素数5～7の脂肪酸と、炭素数8～9の分岐脂肪酸以外の脂肪酸と、を組み合わせて用いた場合に比べてジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性との双方がより向上する傾向にある。また、炭素数5～7の脂肪酸と炭素数8～9の分岐脂肪酸とを組み合わせて用いる場合、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸における炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合がは80モル%以下であることが必要であり、75モル%以下であることが好ましく、70モル%以下であることがより好ましい。炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合が80モル%を超えるとジフルオロメタン冷媒との相溶性が不十分となる。

【0018】また、炭素数5～7の脂肪酸と炭素数8～9の分岐脂肪酸とに加えて、これらの脂肪酸以外の脂肪酸を使用する場合、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸における炭素数5～7の脂肪酸の割合と炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合との総和が60モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。炭素数5～7の脂肪酸の割合と炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合との総和が前記の範囲内であると、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性との双方がより高水準で両立される傾向にある。

【0019】本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルの中でも、酸構成成分が炭素数5～7の脂肪酸のみからなるもの、並びに炭素数5～7の脂肪酸と炭素数8～9の分岐脂肪酸からなるものが、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性との両立の面で特に好ましい。

【0020】本発明においては、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸が上記の条件を満たす限りにおいて、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルの分子構造が単一であってもよく、また、分子構造の

異なるエステルの2種以上の混合物であってもよい。

【0021】ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルの分子構造が単一である場合、すなわちジペンタエリスリトール脂肪酸エステルが1種のエステル分子のみによって構成される場合、当然のことながら当該エステル分子はその分子構造において上記の条件を満たしていなければならぬ。一方、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルが分子構造の異なるエステルの2種以上の混合物である場合には、個々の分子については必ずしも上記の条件を満たしている必要はなく、冷凍機油中に含まれるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸全体として上記条件(a)～(c)を満たしていればよい。

【0022】上記した通り、本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは、炭素数5～7の脂肪酸を必須とし、必要に応じてその他の脂肪酸を構成成分として含むものである。すなわち、本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは1種のみの脂肪酸を酸構成成分としているものであっても、2種以上の構造の異なる脂肪酸を酸構成成分としているものであってもよいが、当該ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは、酸構成成分として、カルボニル炭素と隣接する炭素原子（ $\alpha$ 位炭素原子）が四級炭素でない脂肪酸のみを含有することが好ましい。ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸中に、 $\alpha$ 位炭素原子が四級炭素である脂肪酸が含まれる場合には、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性が不十分となる傾向にある。

ブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と3、5、5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と2-エチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と2-エチルヘキサン酸と3、5、5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と3、5、5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸、等が挙げられる。

【0024】本発明の冷凍機油において、上記ジペンタ

【0024】本発明の冷凍機油において、上記ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは主として基油として用いられる。本発明の冷凍機油の基油としては、上記ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルのみを単独（すなわち本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルの含有量が100質量%）で用いてもよいが、これに30加えて、その優れた性能を損なわない程度に、上記ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外の他のポリオールエステルやコンプレックスエステル、脂環式ジカルボン酸エステル等のエステル、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテル等の酸素を含有する合成油（以下、場合により「他の含酸素合成油」という）を併用してもよい。

【0025】上記の他の含酸素合成油の中でも特に好ましいのは、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルである。ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと脂肪酸とのエステルが挙げられ、特に好ましいものは、ネオペンチルグリコールと脂肪酸とのエステル及びペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルである。

【0026】ネオペンチルグリコールエステルとしては、炭素数5～9の脂肪酸エステルであることが好ましい。このようなネオペンチルグリコールエステルとして

は、具体的には例えば、ネオペンチルグリコールジ3,5,5-トリメチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ2-エチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ2-エチルペンタネート、ネオペンチルグリコールと2-メチルヘキサン酸・2-エチルペンタノ酸のエステル、ネオペンチルグリコールと3-メチルヘキサン酸・5-メチルヘキサン酸のエステル、ネオペンチルグリコールと2-メチルヘキサン酸・2-エチルヘキサン酸のエステル、ネオペンチルグリコールと3,5-ジメチルヘキサン酸・4,5-ジメチルヘキサン酸・3,4-ジメチルヘキサン酸のエステル、ネオペンチルグリコールジペンタネート、ネオペンチルグリコールジ2-エチルブタネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルペンタネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルブタネート、ネオペンチルグリコールジ3-メチルブタネート等が挙げられる。

【0027】ペンタエリスリトールエステルとしては、  
ペンタエリスリトールと炭素数5～7の脂肪酸のエステル、  
ペンタエリスリトールと炭素数5～7の脂肪酸及び  
炭素数8～9の脂肪酸のエステルが好ましい。このような  
ペンタエリスリトールエステルとしては、具体的には、  
ペンタエリスリトールと下記の脂肪酸とのエステル  
が挙げられる。

【0028】ペンタン酸；2-メチルブタン酸；3-メチルブタン酸；ヘキサン酸；2-メチルペンタン酸；2-エチルブタン酸；2-エチルペンタン酸；2-メチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる2種；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる3種；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる4種；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種；ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と

2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸；ペンタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルブタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；3-メチルブタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルペンタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-エチルブタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-エチルペンタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-エチルヘキサン酸；2-メチルブタン酸と2-エチルヘキサン酸；3-メチルブタン酸と2-エチルヘキサン酸；ヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸；2-メチルペンタン酸と2-エチルヘキサン酸；2-エチルブタン酸と2-エチルヘキサン酸；2-エチルペンタン酸と2-エチルヘキサン酸；2-メチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルペンタン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-エチルペンタン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる2種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる2種と2-エチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる3種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる3種と2-エチルヘキサン酸；ペ

ンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる3種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる4種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる4種と2-エチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる4種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と2-エチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と2-エチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と2-エチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルヘキサン酸と2-メチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルヘキサン酸と2-メチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸。

【0029】本発明において、他の含酸素合成油を配合する場合の配合量は、本発明の冷凍機油の優れた潤滑性と相溶性とを損なわない限りにおいて特に制限はないが、ジペンタエリスリトール以外のポリオールエステルを配合する場合、冷凍機油全量基準で、90質量%以下であることが必要であり、85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらにより好ましく、60質量%以下であることが最も好ましく；ポリオールエステル以外の含酸素合成油を配合する場合、冷凍機油全量基準で50質量%以下であることが必要であり、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルや他の含酸素合成油の配合量が前記上限値を超えると、ジフルオロメタン冷媒との相溶性と潤滑性とが高水準で両立されにくくなる。

【0030】本発明の冷凍機油は、ジペンタエリスリトールエステル及び必要に応じて他の含酸素合成油を含有するものであり、主にこれらを基油として用いる。本発明の冷凍機油は、添加剤未添加（すなわち、基油100質量%）の状態でも好適に用いることができるが、必要に応じて各種添加剤を配合した形で使用することもできる。

【0031】本発明の冷凍機油の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル及びチオリン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

【0032】本発明において用いられるリン化合物のうち、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリベンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリベンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等；酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジベンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウニルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等；酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルと、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブロピルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンと、の塩等；塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス[ジ(クロロアルキル)]ホスフェートなどが挙げら

10 20 30 40 50

れる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジベンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリベンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリトリデシルホスファイト、トリテトラデシルホスファイト、トリベンタデシルホスファイト、トリヘキサデシルホスファイト、トリヘプタデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリキシレニルホスファイト、クレジルジフェニルホスファイト、キシレニルジフェニルホスファイト等；チオリン酸エステルとしては、トリブチルfosfオロチオネート、トリベンチルfosfオロチオネート、トリヘキシルfosfオロチオネート、トリヘプチルfosfオロチオネート、トリオクチルfosfオロチオネート、トリノニルfosfオロチオネート、トリデシルfosfオロチオネート、トリウンデシルfosfオロチオネート、トリドデシルfosfオロチオネート、トリトリデシルfosfオロチオネート、トリテトラデシルfosfオロチオネート、トリベンタデシルfosfオロチオネート、トリヘキサデシルfosfオロチオネート、トリヘプタデシルfosfオロチオネート、トリオクタデシルfosfオロチオネート、トリオレイルfosfオロチオネート、トリクレジルfosfオロチオネート、トリキシレニルfosfオロチオネート、クレジルジフェニルfosfオロチオネート、キシレニルジフェニルfosfオロチオネート、トリス(n-プロピルフェニル)fosfオロチオネート、トリス(イソプロピルフェニル)fosfオロチオネート、トリス(n-ブチルフェニル)fosfオロチオネート、トリス(イソブチルフェニル)fosfオロチオネート、トリス(s-ブチルフェニル)fosfオロチオネート、トリス(t-ブチルフェニル)fosfオロチオネート等、が挙げられる。本発明においては上記のリン化合物のうちの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0033】上記のリン化合物を本発明の冷凍機油に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)でその含有量が0.01~5.0質量%、より好ましくは0.02~3.0質量%となるような量のリン化合物を配合することが望ましい。

【0034】また、本発明の冷凍機油において、その熱・加水分解安定性をさらに改良するために、下記(i)~(viii) :

- (i) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (ii) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (iii) グリシジルエステル型エポキシ化合物

(iv) アリルオキシラン化合物

(v) アルキルオキシラン化合物

(vi) 脂環式エポキシ化合物

(vii) エポキシ化脂肪酸モノエステル

(viii) エポキシ化植物油

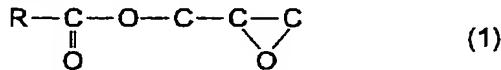
からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。

【0035】(i) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル等が好ましいものとして例示できる。

【0036】(ii) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等が例示できる。

【0037】(iii) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(1)：

【化1】



(式(1)中、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表す)で表される化合物が挙げられる。

【0038】上記式(1)において、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数7～18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5～15のアルキル基、炭素数2～

15のアルケニル基、フェニル基及び炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

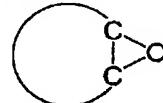
【0039】このようなグリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジル-tert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

【0040】(iv) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキル-1,2-エポキシスチレン等が例示できる。

【0041】(v) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシペンタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシヘプタデカン、1,2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1,2-エポキシイコサン等が例示できる。

【0042】(vi) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(2)：

【化2】



(2)

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

【0043】このような脂環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタン、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2,3-エポキシノルボルナン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)ースピロ(1,3-ジオキサン-5,3'-(7)オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1,2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1,2-エポキシシクロヘキサン等が例示できる。

【0044】(vii) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12～20の脂肪酸と炭素数1～8のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。

特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

【0045】(viii) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油などの植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

【0046】これらのエポキシ化合物の中でも、熱・加水分解安定性をより向上させることができることから、フェニルグリジルエーテル型エポキシ化合物、グリジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0047】これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.1～5.0質量%、より好ましくは0.2～2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

【0048】また、上記リン化合物及びエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは勿論である。

【0049】さらに本発明における冷凍機油に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジーテート－ブチル－p－クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル－α－ナフチルアミン、N、N－ジ(2－ナフチル)－p－フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコーン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等の添加剤を単独で、又は数種類組み合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0050】また、本発明の冷凍機油の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。特に、本発明の冷凍機油を密閉型冷媒圧縮機を備える冷凍機に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、本発明において、体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定される $25^{\circ}\text{C}$ での値 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] をいう。

【0051】さらに、本発明の冷凍機油の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油全量基準で好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下である。特に、本発明の冷

凍機油を密閉型冷媒圧縮機を備える冷凍機に用いる場合には、冷凍機油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

【0052】さらにまた、本発明の冷凍機油の全酸価は特に限定されないが、好ましくは0.1mg KOH/g以下、より好ましくは0.05mg KOH/g以下である。全酸価が前記の範囲内であると、冷凍機又は配管に用いられている金属に対する腐食防止性が向上する傾向にある。なお、本発明において、全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油－中和価試験方法」に準拠して測定される全酸価の値を表す。

【0053】さらにまた、本発明の冷凍機油の灰分は特に限定されないが、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下である。灰分が前記の範囲内であると、熱・加水分解安定性が向上してスラッジ等の発生が抑制される傾向にある。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定される灰分の値 [ppm] をいう。

【0054】さらにまた、本発明の冷凍機油の動粘度は特に限定されないが、 $40^{\circ}\text{C}$ における動粘度が好ましくは $20 \sim 40 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $25 \sim 35 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、最も好ましくは $30 \sim 300 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。動粘度が前記下限値未満の場合には潤滑性が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限値を超えるとジフルオロメタン冷媒との相溶性が不十分となる傾向にある。

【0055】本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合に十分に高い潤滑性と十分に高い相溶性とを示すものであり、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機用の冷凍機油として幅広く使用することができる。本発明の冷凍機油が使用される冷凍機としては、具体的には、ルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、自動車用エアコン、除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等が挙げられるが、中でも、密閉型圧縮機を有する冷凍機において特に好ましく用いられる。また、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、往復動式、回転式、遠心式等の何れの形式の圧縮機にも使用可能である。なお、これらの冷凍機において、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、後述するように、ジフルオロメタン冷媒と混合された冷凍機用流体組成物として用いられる。

【0056】すなわち、本発明の冷凍機用流体組成物は、上記本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油とジフルオロメタン冷媒とを含有することを特徴とするものである。ここで、本発明の冷凍機用流体組成物中の冷凍機油とジフルオロメタン冷媒との配合比は特に制限されないが、冷凍機油の配合量は、通常、ジフルオロメタン

100重量部に対して1~1000重量部であり、好ましくは2~800重量部である。

【0057】なお、本発明の冷凍機用流体組成物においては、従来の冷凍機油を用いた場合には得られなかつた十分に高い潤滑性と十分に高い相溶性とを両立することができるという点で、冷媒成分としてジフルオロメタン冷媒のみを含有する場合に最もその有用性が発揮されるが、ジフルオロメタン冷媒以外のHFC冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素や炭化水素等の自然系冷媒を含有してもよい。

【0058】本発明において用いられるジフルオロメタン冷媒以外のHFC冷媒としては、炭素数1~3、好ましくは1~2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、トリフルオロメタン(HFC-23)、ペントフルオロエタン(HFC-125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)等のHFC冷媒、又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

【0059】ジフルオロメタン冷媒(HFC-32)と他のHFC冷媒との混合冷媒としては、具体的には例えば、HFC-134a/HFC-32=60~80質量% / 40~20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=40~70質量% / 60~30質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量% / 30質量% / 10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=60/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=50/50質量%の混合物(R410A)；HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物(R410B)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物(R407C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60質量%の混合物(R407E)；等が挙げられる。これらの中でも、R410A、R410Bを冷媒として用いた場合に、本発明の冷凍機用流体組成物の有用性がより発揮される。

【0060】また、自然系冷媒としては二酸化炭素や炭化水素等が挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、25°C、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1~5、好ましくは1~4のアル

カン、シクロアルカン、アルケン又はこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン(i-ブタン)、シクロブタン、メチルシクロプロパン又はこれらの2種以上の混合物等があげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタン又はこれらの混合物が好ましい。

【0061】本発明の冷凍機用流体組成物がジフルオロメタン冷媒以外の冷媒を含有する場合、ジフルオロメタン冷媒以外の冷媒の含有量は、冷媒全量を基準として70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。ジフルオロメタン冷媒以外の冷媒の含有量が前記上限値を超えると、地球温暖化係数が増加するとともに冷凍効率が低下する傾向にある。

【0062】また、本発明の冷凍機用流体組成物において、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油と冷媒(ジフルオロメタン冷媒とその他の冷媒との合計)との配合割合は特に制限されないが、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の含有量は、冷媒100重量部に対して1~500重量部であることが好ましく、2~400重量部であることがより好ましい。

【0063】本発明の冷凍機用流体組成物は、前述の通り様々なジフルオロメタン冷媒用冷凍機に好適に用いることが可能であるが、その冷凍機が備える冷媒循環サイクルの代表的な構成としては、圧縮機、凝縮器、膨張機構及び蒸発器、並びに必要に応じて乾燥器を具備するものが例示される。

【0064】圧縮機としては、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧容器方式の圧縮機、等が例示される。

【0065】モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点50°C以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミド群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用いられる。また、モータ部に使用されるマグネット

ワイヤとしては、ガラス転移温度120°C以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/EI)、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/PE)等が挙げられる。

【0066】乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径3.3オングストローム以下、25°Cの炭酸ガス分圧250mmHgにおける炭酸ガス吸収容量が、1.0%以下であるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和(株)製の商品名XH-9、XH-10、XH-11、XH-600等が挙げられる。

#### 【0067】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0068】実施例1～9及び比較例1～11

実施例1～9及び比較例1～11においては、それぞれ以下に示す基油1～14及び添加剤1～4を表1又は表2に示す組成比となるように配合して試料油を調製した。得られた各試料油の性状(40°C及び100°Cにおける動粘度、全酸価)を表1及び表2に示す。また、実施例1～9及び比較例10～11の試料油については、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸における炭素数5～7の脂肪酸の割合、並びに炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合を併せて示す。

#### 【0069】(基油)

基油1：ジペンタエリスリトールとn-ペンタン酸とのヘキサエステル

基油2：ジペンタエリスリトールと2-エチルブタン酸とのヘキサエステル

基油3：ジペンタエリスリトールとカルボン酸混合物(n-ペンタン酸60モル%、3,5,5-トリメチルヘキサン酸40モル%)とのヘキサエステル

基油4：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物(n-ペンタン酸60モル%、3,5,5-トリメチルヘキサン酸40モル%)とのテトラエステル

基油5：ネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸のジエステル

基油6：トリメチロールプロパンと3,5,5-トリメチルヘキサン酸とのトリエステル

基油7：ペンタエリスリトールとn-ペンタン酸とのテトラエステル

基油8：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物(2-エチルヘキサン酸50モル%、3,5,5-トリメチ

ルヘキサン酸50モル%)とのテトラエステル  
基油9：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物(2-メチルヘキサン酸70モル%、2-エチルペニタン酸30モル%)とのテトラエステル

基油10：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物(2-メチルヘキサン酸53モル%、2-エチルペニタン酸22モル%、2-エチルヘキサン酸25モル%)とのテトラエステル

基油11：ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸とのテトラエステル  
基油12：ペンタエリスリトールと3,5,5-トリメチルヘキサン酸とのヘキサエステル

基油13：ジペンタエリスリトールとカルボン酸混合物(2-エチルヘキサン酸50モル%、3,5,5-トリメチルヘキサン酸50モル%)とのヘキサエステル

基油14：ジペンタエリスリトールと2-メチルプロパン酸とのヘキサエステル。

#### 【0070】(添加剤)

添加剤1：トリクレジルホスフェート

20 添加剤2：トリフェニルホスフォロチオネート

添加剤3：グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート

添加剤4：p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル。

【0071】次に、上記の各試料油について、以下に示す試験を行った。

【0072】(冷媒との相溶性試験) JIS-K-2211「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、ジフルオロメタン冷媒(HFC-32)18gと試料油2gとの混合物を30°Cから-40°Cまで徐々に冷却し、混合物が相分離又は白濁した温度を測定した。実施例1～9の試料油について得られた結果を表1、比較例1～11の試料油について得られた結果を表2にそれぞれ示す。なお、表1及び表2中、「<-40」とは、本試験の測定温度域において相分離及び白濁が認められなかったことを表す。また、表2中、「分離」とは、30°Cで既に相分離又は白濁していたことを表す。

【0073】(潤滑性試験) 密閉容器の内部に上側試験片にペーン(SKH-51)、下側試験片にディスク(FC250 HRC40)を用いた摩擦試験機を装着した。摩擦試験部位に試料油を600g導入し、系内を真空脱気した後、HFC-32を導入して加熱した。系の温度を100°C、冷媒圧力を1.5MPaとした後、荷重ステップ10kgf(ステップ時間2分)で段階的に荷重を100kgfまで上げた。各試料油について60分間の試験後のペーンの摩耗巾及びディスクの摩耗深さを計測した。実施例1～9の試料油について得られた結果を表1、比較例1～11の試料油について得られた結果を表2にそれぞれ示す。

#### 【0074】

【表1】

組成 [質量%]	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7		実施例 8		実施例 9	
	基油 1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 2	-	100	80.00	-	-	-	-	-	-	99.00	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 3	-	-	-	100	50.00	-	-	-	-	-	99.00	79.60	-	-	-	-	-	-
基油 4	-	-	-	-	50.00	-	-	-	-	-	-	-	49.75	-	-	-	-	-
基油 5	-	-	20.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	49.75	-	-	-	-
基油 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19.90	-	-	-	-	-
基油 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-	-
添加剤 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-
添加剤 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-	-	-
炭素数 5~7 の脂肪酸の割合 [モル%]	100	100	100	60	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭素数 8~9 の分岐脂肪酸の割合 [モル%]	0	0	0	40	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
動粘度 [mm <sup>2</sup> /s]	40°C 100°C	59.3 8.20	211.0 16.90	75.1 9.10	146.8 14.90	69.7 9.04	58.1 8.10	208.9 16.80	74.0 9.00	208.9 16.80	74.0 9.00	66.5 8.90						
全酸価 [mgKOH/g]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相分離又は白濁温度 [°C]	<-40	-26	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
ヘンゼン粘度 [μm]	340	290	310	340	320	250	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
ディスク摩擦深さ [μm]	1.4	1.2	1.3	1.5	1.4	1.0	0.8	1.0	0.8	1.0	0.8	1.0	1.2	1.3	1.2	1.3	1.2	1.3

【表2】

【0075】

組成 [質量%]	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11								
	基油1	基油2	基油3	基油4	基油5	基油6	基油7	基油8	基油9	基油10	基油11	基油12	基油13	基油14	添加剤1	添加剤2	添加剤3	添加剤4	成素数5~7の脂肪酸の割合 [モル%]
基油1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油5	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油6	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油7	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油8	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油9	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油10	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油11	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油12	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油13	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
基油14	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
添加剤1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	
添加剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	
添加剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	
添加剤4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	
成素数5~7の脂肪酸の割合 [モル%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
成素数8~9の分岐脂肪酸の割合 [モル%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

【0076】表1に示した結果から明らかなように、本発明の冷凍機油である実施例1~9の試料油は、ジフルオロメタン冷媒との相溶性及びジフルオロメタン冷媒存下での潤滑性に優れるものであることが確認された。

【0077】これに対して、表2に示すように、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを含有しない比較例1~9の試料油は、ジフルオロメタン冷媒との相溶性又はジフルオロメタン冷媒存下での潤滑性のいずれかが劣

っていた。また、脂肪酸の比率が本発明の範囲外であるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを用いた比較例10、11の試料油は、ジフルオロメタン冷媒との相溶性が劣っていた。

#### 【0078】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油及び冷凍機用流体組成物によれば、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合であって

も、十分に高い冷媒相溶性と十分に高い潤滑性とを得る ことが可能となる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)